

Process for the preparation of poly-unsaturated ketones

Patent number: EP0062291
Publication date: 1982-10-13
Inventor: JANITSCHKE LOTHAR DR; HOFFMANN WERNER DR;
ARNOLD LOTHAR DR; STROEDEL MANFRED;
SCHEIPER HANS-JUERGEN
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C07C45/74; C07C49/203
- european: C07C45/74; C07C49/203
Application number: EP19820102701 19820331
Priority number(s): DE19813114071 19810408

Also published as:

US4431844 (A1)
JP57179132 (A)
DE3114071 (A1)
EP0062291 (B1)

Cited documents:

DE2637428
FR2275430

Report a data error here

Abstract not available for EP0062291

Abstract of corresponding document: **US4431844**

An improved process for the preparation of unsaturated ketones of the general formula I (I) where R1 is -CH3, and R2 and R3 are different and each is H or -CH3, by reacting an aldehyde of the general formula II (II) with a molar excess of acetone or methyl ethyl ketone at an elevated temperature in the presence of an aqueous alkali metal hydroxide solution, wherein (a) all the reactants are mixed thoroughly, (b) the temperature is kept at from 10 to 120 DEG C. above the boiling point of the lowest-boiling component and (c) the pressure is kept at from p to 100 bar, where p is the vapor pressure of the mixture at the reaction temperature. The products methylpseudoionone, dimethylpseudoionone, pseudoirone, methylpseudoirone and dimethylpseudoirone are useful scents and scent intermediates. In addition, pseudoionone is an important intermediate for the industrial preparation of vitamin A, and 6-methyl-hepta-3,5-dien-2-one is a sought-after aromatic.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82102701.8

51 Int. Cl.³: C 07 C 45/74, C 07 C 49/203

22 Anmeldetag: 31.03.82

30 Priorität: 08.04.81 DE 3114071

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
 Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

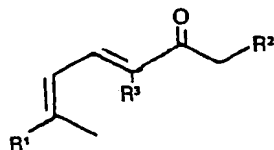
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.10.82
 Patentblatt 82/41

72 Erfinder: Janitschke, Lothar, Dr., Wormser Gasse 9A,
 D-6711 Kleinniedesheim (DE)
 Erfinder: Hoffmann, Werner, Dr., Ringstrasse 11 C,
 D-6708 Neuhausen (DE)
 Erfinder: Arnold, Lothar, Dr., Hausackerweg 11,
 D-6900 Heidelberg (DE)
 Erfinder: Stroezel, Manfred, Zur Bergstrasse 10,
 D-6804 Ilvesheim (DE)
 Erfinder: Schelper, Hans-Juergen, Pfalzring 46,
 D-6704 Mutterstadt (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI NL

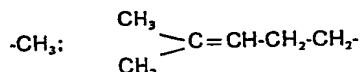
54 Verbessertes Verfahren zur Herstellung mehrfach ungesättigter Ketone.

57 Verbessertes Verfahren zur Herstellung ungesättigter Ketone der allgemeinen Formel I

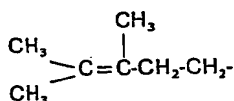


(I)

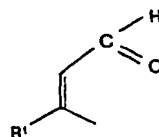
In der der Rest R¹ für



oder



steht und R² und R³ verschieden sind und für H oder -CH₃ stehen, durch Umsetzen eines Aldehyds der allgemeinen Formel II



(II)

mit einem molaren Überschuss von Aceton oder Methyläthylketon bei erhöhter Temperatur in Gegenwart einer wässrigen Alkalilauge, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- die Reaktion unter intensiver Durchmischung aller Reaktionspartner vornimmt,
- hierbei eine Temperatur einhält, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der niedrigst siedenden Reaktionskomponente liegt und
- einen Druck von p bis 100 bar einhält, wobei p der Dampfdruck des Reaktionsgemisches bei der Reaktionstemperatur ist.

Die Verfahrensprodukte Methylpseudoionon, Dimethylpseudoionon, Pseudoionon, Methylpseudoionon und Dimethylpseudoionon sind als Riechstoffe bzw. Riechstoffzwischenprodukte von Interesse. Pseudoionon ist darüber hinaus ein bedeutendes Zwischenprodukt für die technische Herstellung von Vitamin A und 6-Methylhepta-3,5-dien-2-on ein begehrter Aromastoff.

Verbessertes Verfahren zur Herstellung
mehrfach ungesättigter Ketone

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von mehrfach ungesättigten Ketonen, insbesondere von Verbindungen wie 6-Methyl-hepta-3,5-dien-2-on, Pseudojonon, Methylpseudojonon, Dimethylpseudojonon, Pseudoiron, Methylpseudoiron und Dimethylpseudoiron, die als Riechstoffe bzw. Riechstoffzwischenprodukte von großem wirtschaftlichen Interesse sind. Pseudojonon ist darüber hinaus ein bedeutendes Zwischenprodukt für die technische Herstellung von Vitamin A und 6-Methyl-hepta-3,5-dien-2-on ein begehrter Aromastoff.

Entsprechend ihrer technischen Bedeutung hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese Verbindungen möglichst vorteilhaft herzustellen. So sind zahllose Verfahren zur Herstellung derselben beschrieben, von denen wir hier nur die nächstliegenden erläutern möchten.

So erhält man beispielsweise nach Arosov et al (SU 138 612 von 1960) 6-Methyl-hepta-3,5-dien-2-on in 53 %iger Ausbeute, wenn man ein Gemisch aus 3-Methyl-but-2-en-1-al und Wasser (wie es bei der Oxidation von 3-Methyl-but-2-en-1-ol anfällt) unter Kühlung zu einem Gemisch aus 20 g NaOH und 160 ml trockenem Aceton gibt. Die Ausbeute ist für ein technisches Verfahren unbefriedigend.

Nach R. Fischer et al (DE-OS 2 150 992 von 1971) gelingt die Kondensation von 3-Methyl-but-2-en-1-al mit Aceton oder Methyläthylketon (Molverhältnis ca. 1/3) zu 6-Methyl-hepta-3,5-dien-2-on bzw. 7-Methyl-octa-4,6-dien-3-on in 3 Stunden bei 180°C und 45 bar in Gegenwart von ZnO in einer Ausbeute von 93, bzw. 88 % bezogen auf umgesetztes Rr/P

3-Methyl-but-2-en-1-al bei einem Umsatz von 76 bzw. 68 %.
Nachteilig an diesem Verfahren sind lange Reaktionszeiten
verbunden mit geringen Umsätzen, wodurch sich nur kleine
Raum-Zeit-Ausbeuten ergeben.

5

Zur Herstellung von Pseudojonon aus Citral sind zahlreiche
Methoden bekannt basierend auf der Kondensation von Citral
mit Aceton in Anwesenheit von Basen in wäßrigen oder nicht-
wäßrigen Lösungsmitteln. Im wasserfreien Medium benutzt
man als Kondensationsmittel Alkalialkoholate oder Pheno-
late und als Lösungsmittel Alkohol oder Benzol (Russel et
al, Org. Synth. Bd. III, Seiten 380 - 384 und CS-PS 85 207
von 1966).

15 Die Verwendung von Alkoholaten bzw. Phenolaten erfordert
deren gesonderte Herstellung und stellt hohe Anforderungen
an die Trockenheit aller Reaktionsteilnehmer, was die Um-
setzung sehr aufwendig macht und bei der technischen Her-
stellung nicht sonderlich vorteilhaft ist.

20

Diese Nachteile vermeiden Verfahren zur Kondensation von
Citral mit Aceton in wäßrigen Lösungsmitteln, bei denen
man als Kondensationsmittel Sulfite (vgl. DDR 28 759 von
1960) bzw. Alkalihydroxide einsetzt. Nachteilig an dem
25 Verfahren in Gegenwart von Sulfiten sind unbefriedigende
Ausbeuten an Pseudojonon sowie das Auftreten schwer ab-
trennbarer Verunreinigungen.

30

Die Kondensation von Citral mit Aceton in Gegenwart wäßri-
ger Lösungen von Basen stellt eine billigere Variante
dieses Verfahrens dar. Zur Kondensation von Citral mit
Aceton in Anwesenheit wäßriger Lösungen von Basen sind
mehrere Verfahren bekannt, die sich im Verhältnis der
Komponenten, in der Temperatur und/oder in der Reaktions-

35

dauer unterscheiden. Wir wollen uns in der Beschreibung auf die bisher vorteilhaftesten Verfahren beschränken. So ist aus Chem. Abstract 71 (1969) P 38 354x die Umsetzung von Citral mit einem großen Überschuß an Aceton in Gegenwart stark verdünnter wäßriger Natronlauge bei 30 bis 40°C bekannt. Man erhält bei diesem Verfahren das Pseudojonon in 1,5 Stunden bei 40°C in einer Ausbeute von 90 %. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß man zur Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen mit extrem stark verdünntem Reaktionsmedium arbeiten muß, wodurch einerseits die erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten nur sehr gering sind und andererseits sowohl der Energieaufwand bei der Verdampfung des Acetons aus dem sich unter den gegebenen Bedingungen nicht in Phasen trennenden Reaktionsgemisch als auch der Aufwand bei der Extraktion aus den sehr verdünnten Lösungen extrem hoch sind.

Gemäß der SU-PS 704 938 von 1978 wird zur Vermeidung der beschriebenen Nachteile vorgeschlagen, die Umsetzung mit einem 15- bis 20-fachen Acetonüberschuß und mit einem Volumenverhältnis von Aceton : Wasser im Reaktionsgemisch von 1 : 0,15 bis 1 : 0,45 durchzuführen. Die hierbei erzielten Ausbeuten sind gut. Nachteilig an diesem Verfahren ist vor allem die extrem lange Prozeßdauer von 2,5 bis 5 Stunden, wodurch die erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten sehr gering werden.

Gemäß der SU-PS 5 46 603 von 1974 wird vorgeschlagen, die basenkatalysierte Umsetzung von Citral mit Aceton oder Methyläthylketon in Anwesenheit von Kondensationsprodukten von Citral mit Citral oder von Citral mit dem entsprechenden Keton in Mengen von 20 bis 100 %, bezogen auf eingesetztes Citral, durchzuführen. Auch bei diesem Verfahren sind die erzielten Ausbeuten recht gut. Nachteilig an diesem Verfahren ist wiederum die lange Reaktionsdauer.

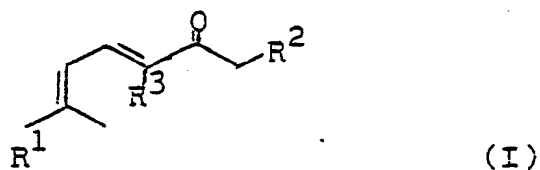
BAD ORIGINAL

0062291

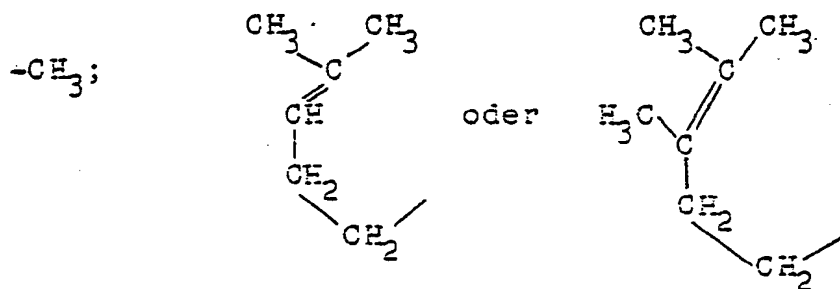
Beispielsweise wird in Beispiel 2 nach einer Zulaufszeit von 2 Stunden noch 3 Stunden erwärmt. Hierdurch ergeben sich nur unbefriedigende Raum-Zeit-Ausbeuten.

- 5 Es war die Aufgabe der Erfindung, das Verfahren zur Herstellung der ungesättigten Ketone der allgemeinen Formel I durch Umsetzen von α, β -ungesättigten Aldehyden mit Aceton oder Methyläthylketon in Gegenwart wässriger Alkalilauge
- 10 derart zu verbessern, daß man die ungesättigten Ketone unter Vermeidung der Nachteile der bekannten Verfahren, d.h. auf einfache Weise in guten Ausbeuten bei gleichzeitigen guten Raum-Zeit-Ausbeuten erhält.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung ungesättigter Ketone der allgemeinen Formel I



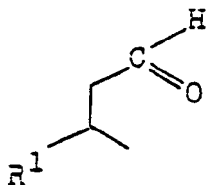
in welcher der Rest R^1 folgende Bedeutung haben kann:



30 und die Reste R^2 und R^3 verschieden sind und für $-\text{H}$ oder $-\text{CH}_3$ stehen, durch Umsetzen eines Aldehyds der allgemeinen Formel II

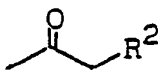
35

BAD ORIGINAL



(II)

mit einem molaren Überschuß eines Ketons der allgemeinen Formel III



(III)

bei erhöhter Temperatur in Gegenwart einer wäßrigen Alkalilauge das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) die Reaktion unter intensiver Durchmischung aller Reaktionspartner vornimmt,
- b) hierbei eine Temperatur einhält, die 10 bis 120°C, vorzugsweise 25 bis 75°C, oberhalb des Siedepunktes der niedrigstsiedenden Reaktionskomponente liegt und
- c) einen Druck von p bis 100 bar einhält, wobei p der Dampfdruck des Reaktionsgemisches bei der Reaktionstemperatur ist.

Es war sehr überraschend, daß sich die Raum-Zeit-Ausbeuten bei der Umsetzung der empfindlichen α,β -ungesättigten Aldehyde II mit Aceton oder Methyläthylketon in Gegenwart von wäßriger Alkalilauge unter den erfindungsgemäßen Bedingungen außerordentlich verbessern lassen, ohne daß die Ausbeuten an ungesättigten Ketonen durch die drastischeren Bedingungen verschlechtert werden. Bisher wurde allgemein maximal unter Rückflusstemperaturen gearbeitet

und die Notwendigkeit des Erwärmens bei dieser Umsetzung wegen den damit verbundenen Verlusten an Aceton und Citral und wegen der beschleunigten Verharzung des Reaktionsansatzes (vgl. SU-PS 704 938, Spalte 3, Zeilen 14 - 20) als
5 Nachteil betrachtet. Die starken Vorurteile gegen höheres Erhitzen eines Reaktionsansatzes, der die Aldehyde II, das Keton III und wäßrige Alkalilauge enthält ist sehr verständlich, wenn man bedenkt, daß bekannt ist, daß α,β -unge-
10 zu Selbstkondensationsreaktionen und Polymerisationsreaktionen neigen (vgl. z.B. H. Labbé, Bull. Soc. Chim. France 21 (1899) 407 und Thomas, Helv. Chim. Acta 59 (1976) 2261-67).

15 Als Aldehyde der Formel II kommen in Betracht: 3-Methyl-2-buten-1-al, 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-al (Citral) und 3,6,7-Trimethyl-2,6-octadien-1-al. Die genannten Aldehyde sind bekannte Verbindungen, die in an sich bekannter Weise hergestellt werden können.

20 Die verwendeten Ketone Aceton und Methyläthylketon sind handelsübliche Verbindungen. Man verwendet sie im allgemeinen in molarem Überschuß, insbesondere in Mengen von 8 bis 30, vorzugsweise 9 bis 15 Mol pro Mol Aldehyd. Geringere
25 Mengen führen zu einer Verlängerung der Verweilzeit sowie zu Ausbeuteeinbußen.

Mengen über 30 Mol bringen keinen wirtschaftlichen Vorteil mehr. Nicht umgesetztes Keton wird bei der Aufarbeitung
30 zurückgewonnen und kann erneut eingesetzt werden.

Als wäßrige Alkalilaugen verwendet man im allgemeinen bis 0,005 bis zu 20 gew.-%ige wäßrige Lösungen von NaOH oder KOH. Für die Umsetzung mit Aceton bedient man sich vorzugs-
35 weise einer etwa 0,1 bis 15 gew.-%igen, insbesondere einer

etwa 0,3- bis 7-gew.%igen, wäßrigen Alkalihydroxidlösung, für die Umsetzung mit Methyläthylketon, vorzugsweise einer 0,5- bis 20-gew.%igen Lösung.

- 5 Die Alkalihydroxide verwendet man im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 0,6 Mol, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Mol pro Mol Aldehyd.

- 10 Ausschlaggebend für die benötigte Menge an Lauge ist u.a. der Säuregehalt des eingesetzten Aldehydes.

- 15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Gemisch der Aldehyde II mit den Ketonen III und der wäßrigen Alkalilauge unter intensiver Durchmischung entweder bei konstanter Reaktionstemperatur oder in einem bestimmten Temperaturintervall bei dem Reaktionsdruck umgesetzt.

- 20 Sehr wichtig für ein vorteilhaftes Gelingen der Umsetzung ist das intensive Durchmischen, damit das im allgemeinen zweiphasige Reaktionsgemisch sich nicht entmischt. Zum Durchmischen von Katalysatorlösung und Reaktionsteilnehmern sind alle hierfür üblichen und brauchbaren Vorrichtungen wie Rührkessel, statische Mischer (beispielsweise Sulzer-Mischer und Kenics-Mischer) und dynamische Mischer
- 25 (beispielsweise hochdrehende Pumpen und hochdrehende Rührorgane) sowie Mischdüsen geeignet, welche ein so intensives Durchmischen ermöglichen, daß der Durchmesser der Tropfen im Reaktionsgemisch gleich oder kleiner als 1 mm, vorzugsweise gleich oder kleiner als 0,1 mm ist. Das Durch-
- 30 mischen des Reaktionsgemisches kann vor dem Eintritt des Reaktionsgemisches in den Reaktor durch Mischdüsen oder andere Mischeinbauten erfolgen, wenn der Reaktor so dimensioniert ist, daß während der Umsetzung keine Entmischung eintritt. Der Reaktor kann aber auch so ausgestaltet sein,
- 35 daß er gleichzeitig als Mischer dient. Welcher Mischer am

vorteilhaftesten ist, hängt von der Art der Reaktionsführung und dem Reaktionsgefäß ab. Sehr vorteilhaft ist es, die Umsetzung so durchzuführen, daß das Reaktionsgemisch den Reaktor mit konstanter Tropfengröße und konstanter Tropfenströmung durchläuft.

Ein weiteres wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß man bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Reaktionsgemisches bei Normaldruck und daher auch bei einem Druck oberhalb des Dampfdruckes des Reaktionsgemisches bei der Siedetemperatur arbeitet. Praktisch handelt es sich um Temperaturen, die 10 bis 120, vorzugsweise 25 bis 75°C, oberhalb des Siedepunktes der niedrigstsiedenden Reaktionskomponente liegt. Für Umsetzungen mit Aceton liegen diese Temperaturen bei 65 bis 180, vorzugsweise bei 80 bis 130°C, für Umsetzungen mit Methyläthylketon bei 90 bis 200, vorzugsweise bei 105 bis 155°C.

Der Druck kann der Dampfdruck des Gemisches bei der Reaktionstemperatur sein, er kann aber auch bis zu 100 bar, vorzugsweise bis zu 20 bar erhöht sein. Insbesondere bei kontinuierlicher Arbeitsweise ist es vorteilhaft, wenn der Druck durch Zugabe eines Inertgases auf einen Druck oberhalb des Dampfdruckes eingestellt wird.

Zur Erzielung eines praktisch quantitativen Umsatzes genügen unter den erfindungsgemäßen Bedingungen Verweilzeiten unterhalb von 45 Minuten, speziell unterhalb von 30 Minuten. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise im Reaktionsrohr mit vorgeheizten Ausgangsstoffen sind Verweilzeiten von 4 bis 10 Minuten die Regel.

Wenn man bedenkt, daß für diese Umsetzungen nach den bekannten Verfahren Verweilzeiten von 2 bis 8 Stunden und

mehr üblich sind, ergeben sich dementsprechend bei dem erfindungsgemäßen Verfahren drastische Erhöhungen der Raum-Zeit-Ausbeuten gegenüber denen der Normaldruckfahrweise.

5

Das Verfahren läßt sich kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführen. Besonders vorteilhaft ist die kontinuierliche Arbeitsweise. Im letzteren Fall kann man sich mehrerer hintereinandergeschalteter Reaktionsgefäße oder einer Reaktionskolonne bedienen. Bevorzugt verwendet man jedoch Rohrreaktoren mit geeigneten Abmessungen, insbesondere solche, in denen unter den Reaktionsbedingungen eine ausreichend turbulente Strömung herrscht, so daß sich das zweiphasige Reaktionsgemisch innerhalb des Reaktors nicht entmischt.

15

Mit besonderem Vorteil arbeitet man so, daß man zu einem vorgeheizten Gemisch aus Aldehyd II und Keton III unter den Reaktionsbedingungen die gegebenenfalls vorgeheizte Katalysatorlösung gibt. Hierbei ist die Anwendung definierter optimaler Reaktionszeiten gewährleistet.

20

Nach Verlassen des Kondensationsreaktors wird das Gemisch mit billigen organischen Säuren, wie Essigsäure, oder billigen anorganischen Säuren, wie Schwefelsäure neutralisiert. Im Fall der Schwefelsäure kann es vorteilhaft sein, die Konzentration der Säure geringer als 10 %, insbesondere geringer als 3 % zu wählen, um das Ausfallen von Natriumsulfat zu verhindern. Prinzipiell sind alle Säuren einschließlich saurer Ionenaustauscher geeignet.

25

30

Man kann aber auch das Reaktionsgemisch nach Verlassen des Kondensationsreaktors in einem Phasentrenngefäß von der Hauptmenge der Alkalilauge befreien, bevor es mit Säuren

35

neutralisiert wird. Die abgetrennte Alkalilauge kann dann erneut bei der Umsetzung verwendet werden.

5 Zur weiteren Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird
sodann das Keton III abdestilliert, wobei vorzugsweise nur
ein bestimmter Teil des Wassers mit abdestilliert wird und
der Rest die bei der Neutralisation gebildeten Salze in
Lösung hält. Auch diese destillative Entfernung des
Ketons III gestaltet sich bei der technischen Durchführung
10 des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders vorteilhaft, da
durch die hohe Reaktortemperatur das Reaktionsgemisch
bereits heiß ist und das Keton schnell verdampft.

15 Von dem erhaltenen Destillationsrückstand wird die wäßrige
salzhaltige untere Phase abgetrennt. Aus der oberen organi-
schen Phase wird das Verfahrensprodukt durch Destillation
in sehr reiner Form isoliert. Hierbei fällt der nicht umge-
setzte Aldehyd II im Destillationsvorlauf an. Der zurückge-
wonnene Aldehyd II sowie das zurückgewonnene Keton III
20 können erneut für die Reaktion eingesetzt werden.

Die Ausbeute an dem Keton I beträgt bis zu 95 % (umgerech-
net als 100%iges Keton), bezogen auf eingesetzten 100%igen
Aldehyd II bzw. bis zu 100 %, bezogen auf umgesetzten
25 Aldehyd II.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen sind inter-
essante Riechstoffe bzw. Riechstoff-Zwischenprodukte. Das
Pseudojonon ist zusätzlich eine bedeutende Zwischenstufe
30 bei der technischen Vitamin-A-Synthese und 6-Methyl-hepta-
-3,5-dien-2-on ist ein begehrter Aromastoff.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens be-
steht darin, daß unter den erfindungsgemäßen Reaktionsbe-
35 dingungen die Verweilzeit für die Reaktionsteilnehmer im

Reaktor ohne Verringerung der Ausbeute - und z.T. sogar unter Erhöhung der Ausbeute - drastisch erniedrigt werden kann, wodurch sich die Raum-Zeit-Ausbeute für die Umsetzung entsprechend drastisch erhöht.

5

Beispiel 1

Kontinuierliche Darstellung von 6,10-Dimethyl-undeca-3,5,9-trien-2-on (Pseudojonon; Ia)

10

Innerhalb einer Flüssig-Flüssig-Mischdüse wurde jeweils die aus der folgenden Tabelle ersichtliche Menge einer 4,76%igen wäßrigen NaOH-Lösung in einer auf 90°C vorgeheizten Mischung aus Citral (IIa) und Aceton (IIIa) (Molverhältnis 10:1, Menge siehe Tabelle) dispergiert und die gut gemischte zweiphasige Flüssigkeit von oben nach unten durch einen 480 ml-Rohrreaktor (Rohr: 24 mm Durchmesser, 1200 mm Länge) mit von unten her zentral eingeführter Thermohülse gepumpt. Das Reaktionsrohr wurde in der Weise gleichmäßig beheizt, daß die Ofeneingangstemperatur etwa 90°C und die Ofenaustrittstemperatur etwa 110°C (genaue Werte siehe Tabelle) betrug. Der Reaktionsdruck wurde durch eine Austragsregelung auf 5 bar gehalten.

15

20

25

Nach Austritt aus dem Rohrreaktor wurde das Reaktionsgemisch gekühlt, auf Normaldruck entspannt und neutralisiert.

30

Nach Einstellen konstanter Reaktionsbedingungen wurden über jeweils 1 Stunde Zulaufe und Austräge zwecks Bestimmung der Ausbeute gemessen. Von dem neutralisierten Auszug wurde hierzu zunächst bei Normaldruck (Badtemperatur 100°C) das Aceton (wasserhaltig) abdestilliert, von dem Rückstand die Wasserphase abgetrennt und die organische

35

Phase destilliert. Es wurden vier Fraktionen bei 0,1 bis 0,01 mbar genommen:

- 5 1) Druck: 0,1 mbar, Badtemperatur: bis 120°C; Siede-
 reich: bis 90°C.
- 2) Druck: 0,05 mbar, Badtemperatur: bis 160°C;
- 3) Druck: 0,05 mbar, Badtemperatur: bis 190°C;
- 10 4) Druck: 0,01 mbar, Badtemperatur: bis 240°C.

Die jeweils auf 1 Stunde bezogenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

15

Die Reinheit des verwendeten Citrals betrug ca. 90,2 % (Beispiele a, b und f), 72,2 % (Beispiel c), 88,9 % (Beispiel d) sowie 87,5 % (Beispiel e). In Beispiel e war der Isomerengehalt 72,0 % cis- und 15,8 % trans-Citral. Im Bei-
20 spiel f wurde bei 60°C mit 2,5 %iger Schwefelsäure und in den übrigen Beispielen mit Eisessig bei Raumtemperatur neu-
 tralisiert.

25

30

35

34	33	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
	Beispiel				a	b	c	d	e	f																
Zulaufe	Citral	[g/h]	735,5	827,1	986,9	1052,4	1141,4	1217,2																		
	(IIa)	[Mol/h]	4,36	4,90	4,68	6,14	6,56	7,21																		
Aceton		[g/h]	2531,4	2846,9	2720,8	3569,7	3811,4	4190,2																		
	(IIIa)	[Mol/h]	43,6	49,0	46,8	61,4	65,6	72,1																		
wäßr.-NaOH		[g/h]	249,7	433,8	469,8	568,7	555,5	1058,0																		
	NaOH	[Mol/h]	0,297	0,516	0,559	0,677	0,661	1,26																		
Reaktions- temperatur		[°C]	89-109	90-111	88-108	90-110	89-110	103-131																		
Verweilzeit		[min]	6,51	5,82	5,74	4,61	4,34	3,75																		
Neutralisierter Ausstrag		[g/h]	2866,6	4075,0	4010,0	6350,0	5500	8000,0																		
abdest. Aceton		[g/h]	2400,0	2640,6	2436,7	3145,0	2805,0	4428,6																		
abgetr. Wasser		[g/h]	343,0	326,0	358,3	265,0	385,5	1371,4																		
Organ. Rückstand		[g/h]	1061,0	1091,3	1177,0	1575,5	1532,5	2122,3																		
Fraktion 1 Menge		[g/h]	155,0	242,7	203,7	147,5	164,5	333,7																		
Ia		[%]	40,8	63,1	36,6	49,0	32,4	54,2																		
IIa		[%]	15,5	9,6	16,5	24,2	21,2	6,3																		
Fraktion 2 Menge		[g/h]	635,0	575,3	658,7	1057,5	1000,0	989,7																		
Ia		[%]	98,9	97,9	95,2	96,2	95,5	97,8																		
IIa		[%]	0,2	0,3	1,1	1,9	1,4	0,3																		

Beispiel	a	b	c	d	e	f
Fraktion 3 Menge [g/h]	25,0	42,3	33,3	33,5	89,0	69,1
Ia [%]	98,1	99,9	89,5	84,4	79,5	97,2
Fraktion 4 Menge [g/h]	24,3	79,3	74,7	26,5	24,5	121,7
Ia [%]	7,2	26,1	10,5	12,9	27,2	20,3
Rückstand [g/h]	158,7	113,3	86,3	266,5	200,0	581,1
Gesamtmenge Ia (100%ig) [Mol/h]	3,73	4,05	3,84	5,83	5,65	6,45
Ausbeute bez. auf eingeles. Citral [%]	85,6	82,7	82,1	95,0	86,1	89,5
Umsatz [%]	95,0	94,3	94,3	94,0	95,1	97,8
Ausbeute bez. auf umges. Citral [%]	90,1	87,7	87,0	100	90,5	91,5

Beispiel 2

Darstellung von 3,6,9-Trimethylundeca-3,5,9-trien-2-on
(iso-Methylpseudojonon) und 7,11-Dimethyldodeca-4,6,10-
-trien-3-on (n-Methylpseudojonon)

5

22,8 g ca. 92%iges Citral (0,137 Mol) wurden zusammen mit
108 g (1,5 Mol) Methyläthylketon im Autoklaven auf 130°C
erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurden
10 12 ml 10%ige Natronlauge zugepumpt und das Reaktionsge-
misch 20 Min. bei 130°C intensiv gerührt. Anschließend
wurden 40 ml einer 10%igen wässrigen Essigsäurelösung
zugepumpt und der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt.
Nach Entspannen auf Normaldruck wurde das zweiphasige
15 Reaktionsgemisch in 500 ml n-Hexan aufgenommen und die
Wasserphase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal
mit je 250 ml Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Na-
triumsulfat getrocknet.

20 Das Lösungsmittel wurde bei 20 mbar und 50°C Badtemperatur
abdestilliert und der Rückstand (28,0 g) bei 200°C Bad-
temperatur über eine Brücke destilliert ($K_{p_{0,05}} = 56$
-112°C). Auf diese Weise wurden 21,8 g eines Gemisches
erhalten, das nach Gaschromatogramm aus 3,6 % Citral und
25 94,7 % iso-Methylpseudojonon und n-Methylpseudojonon als
Cis-trans-Isomerengemisch bestand. Die Ausbeute berechnet
auf 100%iges Isomerengemisch betrug 73,1 % bezogen auf
100 %iges Citral, bei einem Isomerenverhältnis von ca.
15 : 85 = iso-Methylpseudojonon : n-Methylpseudojonon.

30

35

1. Verfahren zur Herstellung ungesättigter Ketone der allgemeinen Formel I

5



10

in welcher der Rest R^1 folgende Bedeutung haben kann:



15

20

und die Reste R^2 und R^3 verschieden sind und für H oder $-CH_3$ stehen, durch Umsetzen eines Aldehyds der allgemeinen Formel II

25



30

mit einem molaren Überschuß eines Ketons der allgemeinen Formel III



35

bei erhöhter Temperatur in Gegenwart einer wäßrigen Alkalilauge dadurch gekennzeichnet, daß man

- 5 a) die Reaktion unter intensiver Durchmischung aller Reaktionspartner vornimmt,
- 10 b) hierbei eine Temperatur einhält, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der niedrigstsiedenden Reaktionskomponente liegt und
- 15 c) einen Druck von p bis 100 bar einhält, wobei p der Dampfdruck des Reaktionsgemisches bei der Reaktionstemperatur ist.
2. Verfahren zur Herstellung ungesättigter Ketone der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung eine Temperatur einhält, die 25 bis 75°C oberhalb des Siedepunktes der niedrigstsiedenden Reaktionskomponente liegt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0062291
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2701

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	DE-A-2 637 428 (BASF) * Seiten 5-9; Beispiele 2,4 *	1	C 07 C 45/74 C 07 C 49/203
A	FR-A-2 275 430 (KURARAY) * Seite 19, Zeilen 31-37 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 07 C 45/00 C 07 C 49/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-06-1982	
		Prüfer BONNEVALLE E. I. H.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPA Form 1503 03 82

THIS PAGE BLANK (USPTO)